

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113401

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

B22F 1/00  
C22C 5/04  
G11B 5/706  
G11B 5/714  
H01F 10/16

(21)Application number : 2001-311024

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 09.10.2001

(72)Inventor : HATTORI KOJI

(54) HARD MAGNETIC NANOPARTICLE AND MAGNETIC STORAGE MEDIA

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide inexpensive hard magnetic nanoparticles excellent in mass productivity and application properties, and a magnetic storage media using the same.

SOLUTION: The hard magnetic nanoparticle consists of a Fe-Pd alloy formed in a solution containing a surface active agent and/or a polymer, and the magnetic storage media is obtained from the same.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-113401

(P2003-113401A)

(43)公開日 平成15年4月18日(2003.4.18)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	サーチコード(参考)
B 2 2 F	1/00	B 2 2 F 1/00	X 4 K 0 1 8 K 5 D 0 0 6 5 E 0 4 9
C 2 2 C	5/04	C 2 2 C 5/04	
G 1 1 B	5/706 5/714	G 1 1 B 5/706 5/714	
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2001-311024(P2001-311024)	(71)出願人	000003201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成13年10月9日(2001.10.9)	(72)発明者	服部 康志 神奈川県小田原市藤町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
		(74)代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外3名)
		Fターム(参考)	4K018 BA01 BB05 BD02 KA42 5D006 BA01 BA08 EA01 FA09 5E049 AA01 AA09 BA06

(54)【発明の名称】 硬磁性ナノ粒子、磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】 低コストで製造でき、量産性および塗布適性に優れた硬磁性ナノ粒子並びにこれを用いた磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 溶液中で、界面活性剤および／またはポリマーの存在下で形成されたFe-Pd合金からなり、前記Fe-Pd合金は規則化されていることを特徴とする硬磁性ナノ粒子並びにこれを用いた磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶液中で、界面活性剤および／またはポリマーの存在下で形成されたFe-Pd合金からなり、前記Fe-Pd合金は規則化されていることを特徴とする硬磁性ナノ粒子。

【請求項2】 請求項1に記載の硬磁性ナノ粒子を含有する磁性層を有することを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気記録媒体、MRAMに用いる事が可能な硬磁性ナノ粒子並びにこれを用いた磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスク等として広く用いられている。磁気記録媒体は年々高密度化され記録波長が短くなっており、S/N比を上げる事が重要な課題となっている。強磁性体は、質量が同じ場合、粒子サイズを小さくしていくとノイズを下げるができる。このことから、強磁性体の粒子サイズはできるだけ小さいことが望まれるが、強磁性体粉末として一般に使っている鉄粒子は、粒子サイズを小さくしていくと、熱揺らぎによって磁化を維持できなくなる現象（超常磁性）を生じてしまう。このため、従来用いられている鉄粒子では、粒子サイズを小さくしてノイズを下げるには限界がある。

【0003】そこで特開2000-48340では元素Co、Fe、Ni、Sm、Nd、Pr、Pt、Gd、前記元素の金属間化合物、前記元素の二元合金、前記元素の三元合金、Fe以外の少なくとも1種の前記元素をさらに含むFe酸化物、バリウム・フェライト、およびストロンチウム・フェライトなる群から選択された磁性材料を含む粒子が開示されている。また、特開2000-54012ではCo<sub>3</sub>Pt、CoPt、CoPt<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>Pt、FePt、FePt<sub>3</sub>等の磁性ナノ粒子の形成方法、並びに、Ni、Cu、Pd、PtおよびAgの非磁性ナノ粒子の形成方法が開示されている。ここで、FePt系あるいはCoPt系のようにPtを加える事は一軸結晶磁気異方性を高め、硬磁性ナノ粒子を得るには有効な方法である。しかし、Ptは大変高価な金属であり、実用化時にその価格が大きな障害となる。そのうえ、Ptを用いると質量当りの飽和磁化(σ<sub>s</sub>(emu/g))が小さいため、磁気記録媒体等を形成する際に多量に用いなければならない。

【0004】また、ナノ粒子を形成するには、液相法や気相法等が挙げられるが、気相法を用いると、塗布液調製時にナノ粒子を分散させる必要があり、ナノ粒子同士が凝集するため該分散は困難であることが多い。また、上記気相法は、ナノ粒子の収率が低いため量産性に劣るといった問題もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述の問題点に鑑みなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。本発明の目的は、低コストで製造でき、量産性および塗布適性に優れた硬磁性ナノ粒子並びにこれを用いた磁気記録媒体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する手段は以下の通りである。

【0007】<1> 溶液中で、界面活性剤および／またはポリマーの存在下で形成されたFe-Pd合金からなり、前記Fe-Pd合金は規則化されていることを特徴とする硬磁性ナノ粒子である。

【0008】<2> 上記<1>の硬磁性ナノ粒子を含有する磁性層を有することを特徴とする磁気記録媒体である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の硬磁性ナノ粒子、磁気記録媒体について説明する。

【0010】《硬磁性ナノ粒子》本発明の硬磁性ナノ粒子は、溶液中で、界面活性剤および／またはポリマーの存在下で形成されたFe-Pd合金からなり、前記Fe-Pd合金は規則化されていることを特徴とする。本発明の硬磁性ナノ粒子は、規則化されたFe-Pd合金からなるため、優れた硬磁性を示す。また、Pdは、Ptよりも安価で入手することができ、さらに、Fe-Pd合金は質量当りの飽和磁化(σ<sub>s</sub>(emu/g))がFe-Pt合金よりも高いためFe-Pt合金よりも少ない量で所望の磁気特性を得ることができることから、低コストで磁気記録媒体等を製造することができる。さらに、本発明のナノ粒子は、溶液中で界面活性剤および／またはポリマーの存在下で形成されるため、塗布液調製時の分散性が高く塗布適性に優れ、さらに収率が高いことから量産性にも優れる。ここで、本明細書において、硬磁性ナノ粒子とは、保持力H<sub>c</sub>が39.5kA/m以上のナノ粒子を意味する。

【0011】本発明に用いることができる溶媒としては、有機溶剤でも水でもよく、また有機溶剤と水との混合液を用いてもよい。好ましい溶媒としては、水、アルコール、ポリアルコールであり、該アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノールを用いることができ、ポリアルコールとしてはエチレングリコール、グリセリンを用いることができる。

【0012】(Fe-Pd合金の形成) FeおよびPdを析出させる際に、本発明においては、Feを先に析出させても、Pdを先に析出させても、あるいは同時に析出させてもよいが、溶液中で合金を還元析出させる際、粒子サイズを一定にするために、貴な金属であるPdに先に析出させその後、貴な金属であるPdとともにあるいは単独で卑なFeを析出させることが好ましい。卑な

金属 (Fe) を析出させるには還元剤を用いても、単なる金属の0価の化合物を添加してもよい。該0価の化合物の例としては鉄カルボニルがあげられる。還元剤を用いて貴な金属 (Pd) と単なる金属 (Fe) とをこの順に析出させるには、還元電位が $-0.2\text{V}$  (vs. N. H. E) より貴な還元剤を用いた後、 $-0.2\text{V}$  (vs. N. H. E) より単なる還元電位を持つ還元剤を用いることが好ましい。

【0013】還元電位は系のpHに依存するが、還元電位が $-0.2\text{V}$  (vs. N. H. E) より貴な還元剤としては、アルコール類、グリセリン類、 $\text{H}_2$ 、 $\text{HCHO}$  が好ましく用いられる。 $-0.2\text{V}$  (vs. N. H. E) より単なる還元剤には $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 、 $\text{B}_4\text{H}_4^-$ 、 $\text{N}_2\text{H}_5^+$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ を好ましく用いることができる。

【0014】Pdの前駆体としては、 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{C}(\text{H}_3)]_2\text{Pd}$ 等が挙げられる。該前駆体を溶媒に溶解する場合の金属濃度は $0.1\sim1000\mu\text{mol}/\text{ml}$ とすることが好ましく、 $0.1\sim100\mu\text{mol}/\text{ml}$ とすることがさらに好ましい。Feの前駆体としては、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、クエン酸 $\text{Fe}(\text{III})\text{n}$ 水和物、 $\text{Fe}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、Fe等が挙げられる。該前駆体を溶媒に溶解する場合の金属濃度は $0.1\sim1000\mu\text{mol}/\text{ml}$ とすることが好ましく、 $0.1\sim100\mu\text{mol}/\text{ml}$ とすることがさらに好ましい。

【0015】(吸着剤) 本発明において、Fe-Pd合金を形成する際 (貴な金属 (Pd) を還元析出させる際) には、界面活性剤および/またはポリマー (以下これらを併せて「吸着剤」という場合がある。) を存在させることが重要である。上記吸着剤は、ナノ粒子を安定に形成するために必要であり、ナノ粒子の保護コロイドとしての役割を果たすことで、ナノ粒子同士の凝集等を有効に防止する。上記吸着剤として用いるポリマーとしては、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリN-ビニル-2ピロリドン (PVP)、ゼラチン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アミド、等が挙げられ、特に好ましくはPVPである。上記ポリマーの分子量としては、GPCで測定した重量平均分子量で2万~6万が好ましく、より好ましくは3万~5万である。また、上記溶液中のポリマーの含有量は硬磁性ナノ粒子の質量の $0.1\sim10$ 倍であることが望ましく、より好ましくは $0.1\sim5$ 倍の質量である。

【0016】上記吸着剤として用いられる界面活性剤は、一般式： $\text{R}-\text{X}$ で表される長鎖有機化合物である「有機安定剤」を含む。一般式中Rは、直鎖または分岐ハイドロカーボン若しくはフルオロカーボン鎖であり、いわゆる「テール基」である。上記Rは通常8~22の炭素原子を含む。また、一般式中Xは、ナノ粒子表面に

特定の化学結合を提供する部分 (X) であり、いわゆる「ヘッド基」である。該Xは、スルフィネート ( $-\text{SO}_2\text{OH}$ )、スルホネート ( $-\text{SO}_2\text{OH}$ )、ホスフィネート ( $-\text{POOH}$ )、ホスホネート ( $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ )、カルボキシレート、およびチオール (いずれかであることが好ましい。したがって、上記有機安定剤としては、スルホン酸 ( $\text{R}-\text{SO}_2\text{OH}$ )、スルフィン酸 ( $\text{R}-\text{SOOH}$ )、ホスフィン酸 ( $\text{R}_2\text{POOH}$ )、ホスホン酸 ( $\text{R}-\text{OPO}(\text{OH})_2$ )、カルボン酸 ( $\text{R}-\text{COOH}$ )、チオール ( $\text{R}-\text{SH}$ ) のいずれかであることが好ましい。

【0017】上記有機安定剤としては、特にオレイン酸が好ましい。オレイン酸はコロイドの安定化において周知の界面活性剤であり、鉄ナノ粒子を保護するのに用いられてきた。オレイン酸の比較的長い (たとえば、オレイン酸は18炭素鎖を有し長さは $\sim 20$ オングストロームである。オレイン酸は脂肪族ではなく二重結合が1つある) 鎖は粒子間の強い磁気相互作用を打ち消す重要な立体障害を与える。エルカ酸やリノール酸など類似の長鎖カルボン酸もオレイン酸同様に (たとえば、8~22の間の炭素原子を有する長鎖有機酸を単独でまたは組み合わせで用いることができる) 用いられてきた。オレイン酸 (オリーブ油等) は容易に入手できる安価な天然資源である点で特に好ましい。

【0018】上記ホスフィンと有機安定剤との組合せ (トリオルガノホスフィン/酸など) は粒子の成長および安定化に対する秀れた制御を提供する。ジデシルエーテルおよびジドデシルエーテルも用いることができるが、フェニルエーテルまたはn-オクチルエーテルはその低コストおよび高沸点のため溶媒として好適に用いられる。

【0019】上記溶液中の界面活性剤の含有量は硬磁性ナノ粒子の質量の $0.1\sim10$ 倍であることが望ましく、より好ましくは $0.1\sim5$ 倍の質量である。なお、上記ポリマーと界面活性剤とを併用してもよい。

【0020】(ナノ粒子の形成) 本発明の硬磁性ナノ粒子の形成において還元反応をおこなう際の反応温度は、所望のナノ粒子および溶媒の沸点によって異なるが、 $80^\circ\text{C}\sim 360^\circ\text{C}$ の範囲とすることが好ましく、 $80^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ の範囲とすることがさらに好ましい。上記反応温度が $80^\circ\text{C}$ より低いと粒子が成長しないことがあり、上記反応温度が $360^\circ\text{C}$ より高いとナノ粒子を制御することが困難となり、望ましくない副産物の生成が増加することがある。

【0021】本発明の硬磁性ナノ粒子は規則化されている必要があることから、溶液から形成した硬磁性ナノ粒子が不規則相であるときは、本発明の規則相を得るためにアニールする必要がある。アニール温度は示差熱分析 (DTA) を用い規則不規則変換点を求めその温度より上の温度で行う事が必要であり、時間は $1\text{min}\sim 24$

hが良く、好ましくは1min～30minである。また、アニール温度としては、200～700℃が好ましく、250～500℃が更に好ましい。

【0022】本発明の強磁性ナノ粒子の保持力としては、15800～395000A/m(200～50000e)が好ましく、記録ヘッドが対応できるという観点から63200～276500A/m(800～35000e)がさらに好ましい。本発明の強磁性ナノ粒子の粒径としては、1～100nmが好ましく、さらに好しくは3～20nmであり、3～10nmが特に好ましい。磁気記録媒体として用いるためには、本発明の硬磁性ナノ粒子を最密充填することが記録容量を高くする上で好ましい対応である。そのためには、本発明の硬磁性ナノ粒子の、粒子サイズの標準偏差は10%未満が好ましく、さらに好ましくは5%以下である。

【0023】また、ナノ粒子合成後に溶液から塩類を除く事は粒子の分散安定性を向上させる意味から好ましい対応である。脱塩にはアルコールを過剰に加え、軽凝集を起こし、自然沈降あるいは遠心沈降させ塩類を上澄みと共に除去する方法、また、吸着剤にポリマーを用いた場合には限外ろ過を用いることもできる。

【0024】硬磁性ナノ粒子の粒径評価には、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いる事ができる。硬磁性ナノ粒子の結晶系を決めるには、TEMによる電子回折でもよいが、X線回折を用いた方が精度が高い。硬磁性ナノ粒子の内部の組成分析には電子線を細く絞る事が出来るFE-TEMにEDAXを付け評価する事が好ましい。ナノ粒子の磁気的性質の評価はVSMを用いておこなうことができる。

【0025】《磁気記録媒体》本発明の硬磁性ナノ粒子はビデオテープ、コンピューターテープ等の磁気テープ；フロッピーディスク、ハードディスク等の磁気ディスク；等の少なくとも磁性層を有する磁気記録媒体に好ましく用いる事ができる。すなわち、上記磁性層に本発明の硬磁性ナノ粒子を含有させて磁気記録媒体を作製することができる。また、MRAM(不揮発性磁気メモリ)等に適用することもできる。

【0026】磁性層に本発明の硬磁性ナノ粒子を含有する磁気記録媒体は、支持体と本発明の硬磁性ナノ粒子とを結合剤中に分散した磁性層からなり、また、必要に応じて磁性層と支持体との間に非磁性層を設ける事は好ましい対応である。磁気ディスクを作製する場合、支持体の反対側(磁性層が形成されていない側)の面にも同様に磁性層、必要に応じて該磁性層と支持体との間に非磁性層を設けることができる。磁気テープを作製する場合、上記磁性層が形成された面と反対側の支持体表面にバック層を設けた構成とすることが好ましい。

【0027】前記支持体は非磁性であることが好ましい。非磁性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポ

リオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド(脂肪族ポリアミドやアラミド等の芳香族ポリアミドを含む)、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾール等の公知のフィルムが使用できる。なかでも、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド等の高強度支持体を用いることが好ましい。また、ガラス、ケイ素、アルミニウム、アルミナを用いることも好ましい対応である。また必要に応じて、磁性面とベース面との表面粗さを変えるため特開平3-224127号公報に開示されたような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理等をおこなってもよい。

【0028】上記結合剤としてはポリウレタン樹脂；ポリエステル系樹脂；ポリアミド系樹脂；塩化ビニル系樹脂；スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等を共重合したアクリル系樹脂；ニトロセルロース等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂；フェノキシ樹脂；ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルキラル樹脂；等から単独あるいは複数の樹脂を混合して用いることができる。これらの中で好ましいのはポリウレタン樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂である。

【0029】結合剤には硬磁性ナノ粒子、非磁性粉体の分散性を向上させるためこれらの粉体表面に吸着する官能基(極性基)を持つことが好ましい。好ましい官能基としては-SO<sub>3</sub>M、-SO<sub>4</sub>M、-PO(OM)<sub>2</sub>、-OPO(OM)<sub>2</sub>、-COOM、>NSO<sub>3</sub>M、>NRSO<sub>3</sub>M、-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>、-N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>X<sup>-</sup>などがある。ここで、Mは水素又はNa、K等のアルカリ金属、Rはアルキレン基、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はアルキル基又はヒドロキシアルキル基又は水素、XはCl、Br等のハロゲンである。結合剤中の官能基の量は10μeq/g～200μeq/gが好ましく、更には30μeq/g～120μeq/gが好ましい。上記官能基の量を10μeq/g～200μeq/gとすることで、高い分散性を維持することができる。

【0030】上記結合剤には吸着官能基のほかに、イソシアネート硬化剤と反応して架橋構造を形成し塗膜強度を向上させるために-OH基などの活性水素を持つ官能基を付与することが好ましい。該活性水素を持つ官能基の好ましい量は0.1meq/g～2meq/gである。結合剤の分子量はGPCで測定した重量平均分子量で1万～20万が好ましく、更に好ましくは2万～10万である。上記分子量が、2万より小さいと塗膜強度が不足して耐久性が低下する場合があります、10万より大きいと分散性が低下する場合があります。

【0031】好ましい結合剤であるポリウレタン樹脂は、例えば「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(岩田敬治編、1986年 日刊工業新聞社)に詳しく記載され

ているが、通常、長鎖ジオール、短鎖ジオール（鎖延長剤と呼ばれることもある）とジイソシアネート化合物との付加重合によって得られる。長鎖ジオールは分子量500～5000のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリオレフィンジオール等が用いられる。この長鎖ポリオールの種類によってポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン、ポリエーテルエステルウレタン、ポリカーボネートウレタン等と呼ばれる。

【0032】ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は0℃～200℃が好ましく、40℃～160℃が更に好ましい。上記ガラス転移温度が、0℃より低いと耐久性が低下する場合があります、200℃を超えるとカレンダー成形性が低下し電磁変換特性が低下する場合がある。

【0033】ポリウレタン樹脂に上述した吸着官能基（極性基）を導入する方法としては、官能基を長鎖ジオールのモノマーの一部に用いる方法；短鎖ジオールの一部に用いる方法；ポリウレタンを重合した後、高分子反応で極性基を導入する方法；等を適用することができる。

【0034】好ましい結合剤である塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニルモノマーに種々のモノマーと共重合したものを用いられる。共重合モノマーとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等のアクリレート、メタクリレート類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテル等のアルキルアリルエーテル類、その他、スチレン、 $\alpha$ メチルスチレン、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、エチレン、ブタジエン、アクリルアミド、更に官能基をもつ共重合モノマーとしてビニルアルコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、3-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、p-ビニルフェノール、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ホスホエチル（メタ）アクリレート、スルホエチル（メタ）アクリレート、p-スチレンスルホン酸、およびこれらのNa塩、K塩などが用いられる。なお、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの少なくともいずれか一方を含有するものを意味する。

【0035】塩化ビニル系樹脂中の塩化ビニルモノマーの含有量は60～95質量％が好ましい。60質量％よ

り少ないと力学強度が低下することがあり、95質量％より多すぎると溶剤溶解性が低下し、溶液粘度が高く分散性が低下することがある。吸着官能基（極性基）、ポリイソシアネート系硬化剤との硬化性を高めるための官能基の好ましい量は上述したとおりである。これらの官能基の導入方法は上記の官能基含有モノマーを共重合してもよいし、塩化ビニル系樹脂を共重合した後、高分子反応で官能基を導入してもよい。好ましい重合度は200～600、さらに好ましくは240～450である。重合度が200～600範囲より小さいと力学強度が低下することがあり、高すぎると溶液粘度が高く分散性が低下することがある。

【0036】結合剤を架橋、硬化させ塗膜の力学強度や耐熱性を高めるために硬化剤を用いることができる。好ましい硬化剤としては、ポリイソシアネート化合物がある。ポリイソシアネート化合物は3官能以上のポリイソシアネートが好ましい。具体的にはTMP（トリメチロールプロパン）にTDI（トリレンジイソシアネート）を3モル付加した化合物、TMPにHDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）を3モル付加した化合物、TMPにIPDI（イソホロンジイソシアネート）を3モル付加した化合物、TMPにXDI（キシリレンジイソシアネート）を3モル付加した化合物、等アダクト型ポリイソシアネート化合物、TDIの縮合イソシアヌレート型3量体、TDIの縮合イソシアヌレート5量体、TDIの縮合イソシアヌレート7量体、およびこれらの混合物、HDIのイソシアヌレート型縮合物、IPDIのイソシアヌレート型縮合物、さらにクルードMDI等がある。これらの中で好ましいのはTMPにTDIを3モル付加した化合物、TDIのイソシアヌレート型3量体等である。

【0037】イソシアネート系硬化剤以外に電子線あるいは紫外線等の放射線硬化型の硬化剤を用いても良い。この場合放射線硬化官能基としてアクリロイル基またはメタクリロイル基を分子内に2個以上、好ましくは3個以上有する硬化剤を用いることができる。例えばTMP（トリメチロールプロパン）のトリアクリレート、ペンタエリスリトールのテトラアクリレート、ウレタンアクリレートオリゴマー等がある。この場合、硬化剤のほかに結合剤にも（メタ）アクリロイル基を導入するのが好ましい。紫外線硬化の場合はこのほかに光増感剤が併用される。硬化剤は結合剤100質量部に対して0～80質量部添加するのが好ましい。多すぎると分散性が低下する。

【0038】当該磁気記録媒体においては、支持体と磁性層との間に無機粉末と結合剤からなる非磁性層を設けることが好ましい。非磁性層に使用する無機粉末として、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属鹽化物、金属炭化物、金属硫化物等を例示することができる。なかでも、入手の容易性、コスト、粒度分布のコン

トロールの容易性等から、酸化チタンまたは $\alpha$ -酸化鉄を使用するのが特に好ましい。 $\alpha$ -酸化鉄は、針状または紡錘形状のものが好ましく、長軸長の平均サイズが0.05~0.3 $\mu\text{m}$ の範囲、長軸長と短軸長との比(長軸長/短軸長)が3~10の範囲にあって、pHが8~11の範囲にあるものが好ましい。他方、酸化チタンは球状のものであって、その比表面積が50~80 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、pHが8~11の範囲にあるものが好ましい。また、その粒子径は0.01~0.1 $\mu\text{m}$ のものが好ましい。非磁性層の結合剤としては、前述の磁性層の結合剤として記載したものを使用することができる。非磁性層における結合剤の量は非磁性粒子に対して、5~25質量%の範囲が好ましい。非磁性層には、磁気記録媒体の表面電気抵抗 $R_s$ を低下させる目的、磁性面に垂直な方向での磁気記録媒体の光透過率を小さくする目的、非磁性層のマイクロビッカース硬度を所望の範囲(好ましくは30~50 $\text{kg}/\text{mm}^2$ の範囲)とする目的等、種々の目的のために、カーボンブラックを含有させておくことが好ましい。カーボンブラックの含有量は非磁性粒子の1~50質量%の範囲で含有させることが好ましい。

【0039】また、非磁性層には潤滑剤としての脂肪酸を含有させておくことが好ましい。この脂肪酸は、磁性層の表面へ少しずつマイグレートして、常に一定の動摩擦係数を与える機能を有する。好適な脂肪酸は、炭素数12~24の飽和または不飽和の一塩基性脂肪酸であり、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸等を挙げることができ、特にラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸が好ましい。下層塗布層への脂肪酸の添加量は、非磁性粒子に対して0.3~3質量%の範囲から選ばれる。

【0040】本発明の磁性層あるいは非磁性層に使用されるその他の添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、等を持つものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基を持つシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキルリン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の不飽和結合を含んでも、また分岐していても良い一塩基性脂肪酸、および、これらの金属塩(Li、Na、K、Cu等)または、炭素数12~22の不飽和結合を含んでも、また分岐していても良い一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール、炭素数12~22の不飽和結合を含んでも、また分岐してい

てもよいアルコキシアルコール、炭素数10~24の不飽和結合を含んでも、また分岐していてもよい一塩基性脂肪酸と炭素数2~12の不飽和結合を含んでも、また分岐していてもよい一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つとからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数2~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、等が使用できる。これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリスステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコールが挙げられる。

【0041】また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステル基、リン酸エステル基、等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類、アルキルベグイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30質量%以下が好ましく、さらに好ましくは10質量%以下である。

【0042】本発明で使用される、潤滑剤、界面活性剤は、非磁性層、磁性層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を非磁性層で多くして潤滑効果を向上させる等が考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性層あるいは下層用の塗布液の製造時のいずれの工程で添加してもよい。

【0043】これら潤滑剤としては、具体的には日本油脂製：NAA-102、ヒマシ油硬化脂肪酸、NAA-42、カチオンSA、ナイミーンL-201、ノニオン

E-208、アノンBF、アノンLG、ブチルステアレート、ブチラウレート、エルカ酸、関東化学製：オレイン酸、竹本油脂製：FAL-205、FAL-123、新日本理化学製：エヌジェルPOL、信越化学製：TA-3、ライオンアーマー社製：アーマイドP、ライオン社製、デュオミンTDO、日清製油製：BA-41G、三洋化成製：プロファン2012E、ニューボールPE61、イオネットMS-400等が挙げられる。

【0044】以上の材料によって調製した塗布液を非磁性支持体上に塗布して下層塗布層または磁性層を形成する。本発明の硬磁性ナノ粒子を磁性層に含有する磁気記録媒体は、例えば、走行下にある非磁性支持体の表面に磁性層塗布液を公知の手段により塗布して乾燥等を行って磁性層を形成し、非磁性層等の層についても公知の手段により形成することで、製造することができる。磁性層の乾燥後の層厚は5nm～5μmとすることが好ましく、5nm～0.2μmとすることがより好ましい。該層厚が5nm未満では、硬磁性ナノ粒子が存在しない部分ができることがあり、高記録密度とした場合、記録されるのは磁性層表面であり、厚さ5μmを超える磁性層は実質上意味がない。なお、磁性層を形成する前に、公知の手段により下層塗布層等の公知の層を形成してもよい。また、複数の磁性層塗布液を逐次あるいは同時に重層塗布してもよく、下層層形成のための下塗り層塗布液と磁性層塗布液とを逐次あるいは同時に重層塗布してもよい。上記磁性層塗布液もしくは下層塗布液を塗布するための塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレコート、スピノコート等が利用できる。これらについては例えば、株式会社総合技術センター発行の「最新コーティング技術」（昭和58年5月31日）を参考にできる。なお、磁性層塗布液としては、本発明の硬磁性ナノ粒子を含有していれば、特に限定されるものではない。

【0045】二層以上の磁性層を有する構成の磁気記録媒体に適用する場合、塗布する装置、方法の例としては、下記(1)～(3)の装置および方法を挙げることができる。

【0046】(1)磁性層塗布液を塗布する際一般的に適用されるグラビヤ、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置により、まず下層を塗布し、下層が未乾燥の状態のうちに特開平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報等に開示されているような支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により、上層を塗布する。

(2)特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを2個有する一つの

塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

(3)特開平2-174965号公報に開示されているようなバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置により、上下層をほぼ同時に塗布する。

【0047】本発明の磁気記録媒体は、支持体の磁性層塗布液が塗布されていない面にバックコート層（バックング層）が設けられていてもよい。バックコート層は、支持体の磁性層塗布液が塗布されていない面に、研磨材、帯電防止剤等の粒状成分と結合剤とを有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられた層である。粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができ、また結合剤としてはニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。なお、支持体の磁性層塗布液およびバックコート層形成塗料の塗布面に接着剤層が設けられていてもよい。

【0048】磁性層塗布液の塗布層は、磁性層塗布液の塗布層中に含まれる強磁性粉末に磁場配向処理を施した後に乾燥される。このようにして乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施す。表面平滑化処理には、たとえばスーパーカレンダーロール等が利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。

【0049】磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値0.25mmにおいて0.1～5nm、好ましくは1～4nmの範囲という極めて優れた平滑性を有する表面であることが高密度記録用の磁気記録媒体として好ましい。その方法として、例えば上述したように特定の強磁性粉末と結合剤を選んで形成した磁性層を上記カレンダー処理を施すことにより行われる。カレンダー処理条件としては、カレンダーロールの温度を60～100℃の範囲、好ましくは70～100℃の範囲、特に好ましくは80～100℃の範囲であり、圧力は100～500kg/cmの範囲であり、好ましくは200～450kg/cmの範囲であり、特に好ましくは300～400kg/cmの範囲の条件で動作させることによって行われることが好ましい。得られた磁気記録媒体は、裁断機等を使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0051】[実施例1～2および比較例1～4]

1. 硬磁性ナノ粒子の作製



(1) FePdの作製 (カルボニル法)

高純度Arガス中で下記の操作を行った。パラジウム (I I) アセチルアセトナート  $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{Pd}$  を0.5mmolと1, 2-ヘキサデカンジオールを1.5mmolとジオクチルエーテル20mlとを混合し、100℃で加熱した。オレイン酸0.5mmolとオレイルアミン0.5mmolとFe(CO)<sub>5</sub>1mmolとを加え、100℃で30分間保持したのち、297℃で30分間還流した。冷却後の液1ml (1cc) に対し、パラジウム (I I) アセチルアセトナート  $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{Pd}$  0.5mmolと1, 2-ヘキサデカンジオール1.5mmolとジオクチルエーテル20mlとを混合し、100℃で加熱した。オレイン酸0.5mmolとオレイルアミン0.5mmolとFe(CO)<sub>5</sub>1mmolとを加え、100℃で30分間保持したのち、297℃で30分間還流した。冷却後、エタノールを40ml加え、析出物を沈降させた後上澄みを取り除いた。オレイン酸0.16mmolとオレイルアミン0.15mmolとを加えた後に25mlのヘキサンを加え分散した。再びエタノールを20ml加え、析出物を沈降させた後上澄みを取り除いた。オレイン酸0.16mmolとオレイルアミン0.15mmolとを加えた後に20mlのヘキサンを加え分散した。また、エタノールを15ml加え、析出物を沈降させた後上澄みを取り除いた。オレイン酸0.16mmol、オレイルアミン0.15mmolを加えた後に20mlのヘキサンを加え分散し、FePdナノ粒子分散液A (実施例1および比較例2の分散液) を得た。

【0052】(2) FePdの作製 (PVP法)

Ar雰囲気下で下記の操作を行った。PdCl<sub>2</sub>を蒸留水:エタノール=1:1の溶液に溶解し、1.2μmol/mlの溶液(A)を100ml得た。この溶液にPVPを0.3g溶解した後、100℃で還流した。次にFeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>Oの12μmol/ml水溶液(B)を10ml加えた。次いで、1gのNaBH<sub>4</sub>を15mlの蒸留水に溶解したものを添加した後、メンブレンフィルターを用い限外濾過をおこなった。液量が1/3になるまで濾過し、さらに蒸留水を元の体積になるまで加え液量が1/3になるまで濾過を行った。この液に溶液(A)100mlを加え100℃で還流した。次に水溶液(B)を10ml加え、1gのNaBH<sub>4</sub>を15mlの蒸留水に溶解したものを添加し、その後メンブレンフィルターを用い限外濾過を行った。液量が1/3になるまで濾過し、さらに蒸留水を元の体積になるまで加え液量が1/3になるまで濾過をおこない、FePdナノ粒子分散液Bを得た (実施例2および比較例3の分散液)。

【0053】(3) FePtの作製 (カルボニル法)

高純度Arガス中で下記の操作を行った。プラチナ (I

I) アセチルアセトナート  $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{Pt}$  を0.5mmolと1, 2-ヘキサデカンジオールを1.5mmolとジオクチルエーテル20mlとを混合し100℃で加熱した。オレイン酸0.5mmolとオレイルアミン0.5mmolとFe(CO)<sub>5</sub>1mmolとを加え、297℃で30分間還流した。冷却後、エタノールを40ml加え、析出物を沈降させた後上澄みを取り除いた。オレイン酸0.16mmol、オレイルアミン0.15mmolを加えた後に、25mlのヘキサンを加え分散した。再びエタノールを20ml加え、析出物を沈降させた後上澄みを取り除いた。オレイン酸0.16mmol、オレイルアミン0.15mmolを加えた後に20mlのヘキサンを加え分散した。また、エタノールを15ml加え、析出物を沈降させた後上澄みを取り除いた。オレイン酸0.16mmol、オレイルアミン0.15mmolを加えた後に20mlのヘキサンを加え分散し、FePtナノ粒子分散液C (比較例1の分散液) を得た。

【0054】(4) FePtの作製 (Pd保護層)

上記FePtナノ粒子分散液C20ml (20cc) に対し、パラジウム (I I) アセチルアセトナート  $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{Pd}$  を0.5mmolと1, 2-ヘキサデカンジオール1.5mmolとジオクチルエーテル20mlとを加え、140℃で30分間還流して、FePtナノ粒子分散液D (比較例4の分散液) を得た。

【0055】2. アニール方法

Si表面を加熱しSiO<sub>2</sub>とした基板に、液中に5mg/mlのナノ粒子を含む実施例1~2並びに比較例1および4の分散液を0.04ml/cm<sup>2</sup>程度塗布し乾燥させた後、N<sub>2</sub>雰囲気中で、550℃で30分間加熱し冷却した。

【0056】3. ナノ粒子である事の確認

作製した各ナノ粒子分散液をTEM (加速電圧300kVの日立製作所製透過電子顕微鏡) 観察用のメッシュに乗せ乾燥する事でTEMサンプルを作製し、TEMによる観察をおこなった。この結果、実施例1~2および比較例1~3の分散液に含まれる粒子は、体積平均粒径5nmのナノ粒子であることが確認された。また、比較例4用の分散液に含まれる粒子は、体積平均粒径5nmのナノ粒子であることが確認された。尚、測定条件としては、加速電圧300kVとし、30万倍後の倍率で撮影後、引き伸ばして150万倍とした。粒径は画像処理装置に読み込み評価した。

【0057】4. 組成分析

ICP (高周波誘導体結合プラズマ) 測定装置 (SEIKO社製、SPS120A) を用い、全体のPdとFeとのモル比 (Pd/Fe) またはPtとFeとのモル比 (Pt/Fe) を求めた。なお、上記モル比は、Pd、Fe標準液、またはPt、Fe標準液を用いて検量線を